



水溶液によるエッティングでは均一溶解性に苦しんでいるために粗面化効果が十分に得られない。

#### [発明が解決しようとする問題点]

本発明は、以上説明した従来技術の問題点を解決して、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面粗さ  $R_a$  が  $0.9 \mu\text{m} \leq R_a \leq 2 \mu\text{m}$  であり、しかも、均一な粗さであって、表面断面形状は比較的のならかで粗面の先端(山部)および底部(谷部)が丸みをおびており、したがって、エッティング液の残留も少なくエッティング後の表面処理性、例えば、陽極酸化処理性に優れたアルミニウムまたはアルミニウム合金の粗面化方法を提供するものである。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金をエッティングする際に、塩素イオンを  $0.1 \sim 1.0\%$  (以下同様%) を含有し、pH 値が 2 以下の酸性水溶液中でエッティングした後、pH 値が 1.3 以上のアルカリ性水溶液中でエッティングすることによりアルミニウムまたはアルミニウム合金をアルカリ性水溶液中で再度エッティングを行い、均一で適度の粗さのあるエッチビットを形成することに成功した。本発明は、上記したように第 1 段階のエッティングにより得られたエッチビットを核として、第 2 段階のエッティングで均一かつ所定の深さのエッチビットを形成し、所望の粗面を得たのである。

一般に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金の表面を化学的にエッティングするにあたり、塩素イオン存在下の酸性水溶液中でエッティングすると、無数のエッチビットが形成される。一方、塩素イオンを含まない酸性水溶液中ではアルミニウムの表面は全面均一溶解となる。

本発明は上記の事実に鑑み、塩素イオンを含んだ酸性溶液を第 1 段階の溶液として使用しており、塩素イオンの含有量は  $0.1 \sim 1.0\%$  としている。これは塩素イオン濃度が  $0.1\%$  未満ではエッチビット形成効果が十分でなく、 $1.0\%$  を越えて含有されるとエッティング速度が増大し、局部的なエッティングが進行し均一なエッチビットを得

ルミニウム合金表面粗さ  $R_a$  を  $0.9 \mu\text{m} \leq R_a \leq 2 \mu\text{m}$  とすることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の粗面化方法に要旨が存在する。

#### [作用]

従来技術において、酸性水溶液による化学エッティングおよび電解エッティングでは粗面化効果は大きいが、エッティング効果が局部的に偏るために、均一な粗面が得にくく、ピットの形状も鋭利であり好ましくない。一方、アルカリ性水溶液によるエッティングでは、均一なエッティング面は得られるが、充分な粗面化効果は得られていない。

本発明者等は、上記従来技術や長所と短所とを組み合わせることにより、本発明を完成するに至った。

すなわち、第 1 段階としてアルミニウムまたはアルミニウム合金を酸性水溶液中でエッティングを行うことにより、アルミニウムまたはアルミニウム合金表面に微細均一なエッチビットを多数形成し、第 2 段階として、上記アルミニウムまたはア

ラレないためである。

また、酸性溶液の pH 値を 2 以下としている。酸性溶液の pH が 2 を越えると、エッティング速度が遅くなりエッチビットの成長に長時間を要し実用的でないからである。

本発明では、上記の酸性溶液として塩酸および塩素イオンを添加した硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸をはじめ、酢酸、ショウ酸等の有機酸が使用可能である。

以上の第 1 段階のエッティングによって、アルミニウムあるいはアルミニウム合金の表面には均一なエッチビットが形成される。

次に、第 2 段階として pH 値 1.3 以上のアルカリ性溶液中でアルミニウムまたはアルミニウム合金をエッティングする。このアルカリ性溶液の pH 値を 1.3 以上としたのは、pH 値が 1.3 未満ではエッティング速度が遅く、かつ、均一なエッチビットが得にくくなるためである。

この第 2 段階のエッティングで第 1 段階のエッティングにより得られた均一なエッチビットを核とし

て、均一でかつ所定の深さを有するエッチングビットを形成することができる。

以上の工程により得られたアルミニウムあるいはアルミニウム合金の表面粗さは、9μのRa≤2μmである。この粗さにすることにより、従来に比較してアルミニウムあるいはアルミニウム合金表面へのエッティング液の残留のない、陽極酸化処理に適した表面性状とすることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 【実施例】

工業的に作られた純アルミ(JIS H 4000の1100)材、Al-Mg系合金(JIS H 4000の5052)材、ならびにAl-Mn系合金(JIS H 4000の3004)材について、第1表に示す条件でエッティングを行った。その時の表面性状について、定量、半定量的に評価した結果を第2表に示す。

第1表において、No. 1～15は本発明実施

16～17、No. 23は酸性溶液としてHCl水溶液を使用している。No. 18は酸性溶液としてH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を、No. 19は酸性溶液としてHNO<sub>3</sub>を使用しており、塩素イオンは含有されていない。No. 20はNaCl水溶液を使用しており、そのpH値は7.0と中性となっている。No. 21は酸性溶液としてCH<sub>3</sub>COOH水溶液を使用しており、そのpH値は2.3である。No. 22はNaCl水溶液を使用し、電解エッティングを行った。

また、上記の比較例No. 16～22の第2段階のアルカリ水溶液としてNaOH水溶液を使用している。No. 23はアルカリ水溶液としてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用しており、そのpH値は12.8である。

さらに、No. 24～26は従来例であり、No. 24はHCl水溶液を用いたエッティングのみであり、No. 25はNaOH水溶液を用いたエッティングのみを行い、No. 26はNaCl水溶液を用いて電解エッティングを行った。

例であり、第1段階の酸性エッティング溶液はそれぞれ以下の通りである。No. 1～4、No. 12～15では、酸性溶液としてHCl水溶液を使用し、No. 5では酸性溶液としてFeCl<sub>3</sub>水溶液を使用し、No. 9～10ではHNO<sub>3</sub>とNaClとの混合液を使用し、No. 11ではCH<sub>3</sub>COOHとNaClとの混合液を使用した。

上記の実施例では塩素イオンは0.1～1.0%の範囲内であり、また、酸性溶液のpH値も2以下である。

第2段階のアルカリエッティング溶液として、No. 1～11、No. 13～15ではNaOH水溶液を使用し、No. 12ではNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を使用した。

上記アルカリエッティング溶液のpH値はすべて13以上とした。

第1表において、No. 16～23は本発明実施例に対する比較例であり、第1段階の酸性エッティング溶液はそれぞれ以下の通りである。No.

エッティングの対象となる合材は、第2表に示すように、1100合金のO材、5052合金のH34材、3004合金材であるが、5052合金のH34材に対しては、すべてのエッティング溶液によりエッティングを実施した。また、1100合金のO材および3004合材に関しては、No. 2、No. 5、No. 10およびNo. 24～26のエッティング液によるエッティングを実施した。

なお、第1段階におけるエッティングにおいては、HCl<sub>3</sub>やFeCl<sub>3</sub>水溶液等、塩素イオンを含む酸性溶液はもちろんのこと、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やHNO<sub>3</sub>水溶液のように塩素イオンを含まないものでもNaClが併存することにより塩素イオンを含む酸性溶液と同様な効果が得られる。また、無機酸のみならず、CH<sub>3</sub>COOH等の有機酸においてもNaCl併存により同様な効果が得られる。

本発明の実施例であるNo. 1～15において、第1表および第2表に示すように、1100

合全のO材に関してはNo. 2, No. 5, No. 10のエッティング液により得られた表面粗さRaは、それぞれ1.1μm, 1.3μm, 1.2μmであり、ピットが均一に存在しており、その形状は、第1図の(A)に示すように、なだらかな形状となっている。5052合企のH34材ではNo. 1~15の表面粗さRaは、0.9~2μmの範囲内であり、ピットが均一に存在しており、その形状は第1図(A)に示す形状であった。また、3004合企材に関しては、No. 2, No. 5, No. 10の表面粗さRaは、それぞれ1.5μm, 2μm, 1.7μmであり、ピットが均一に存在している。

上記の実施例に対し、比較例 No. 16～23 では 5052 合金の H34 材をエッチングして表面性状を調べた。No. 16 は塩素含有量が 0.05% と本発明の塩素含有量の範囲以下であり、表面粗さが 0.2 μm と小さい。No. 17 は塩素含有量が 1.5% であり、本発明の塩素含有量の範囲に比較して多いために、表面粗さが

みであり、1100合金のO材においては粗さは0.7μmと小さく、またピットは不均一であり、その形状は第1図(C)に示すような形状である。5052合金のH34材においては、ピットが不均一に存在し、その形状も第1図(B)に示すような形状であった。3004合金においてもピットは不均一に存在した。No.25はアルカリ性水溶液によるエッチングのみであって、1100合金のO材および5052合金H34材に関しては、表面粗さが小さく、また、ピットも不均一に存在した。3004合金に関しては、表面粗さが小さかった。No.26は弱酸性水溶液による電解エッチングであり、1100合金のO材、5052合金のH34材に関しては、表面粗さが大きすぎ、また、ピットも不均一に存在し、その形状は第1図(C)に示す形状となった。また、3004合金に関しては表面粗さが大きすぎ、ピットも不均一に存在した。

### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、均一

2. 8 μmと大きすぎ、ピットも均一に存在していない。その形状は第1図(C)に示すような形状となっている。No. 18, No. 19は塗装が含石されていないために、表面粗さRaが0.2 μmと小さい。No. 20は、pH値が7.0と中性であるため、表面粗さRaが0.2 μmと小さい。No. 21は、本発明に規定するpH値に比較して酸性の弱いpH値2.3であり、表面粗さRaが0.2 μmと小さい。No. 22は電解エッチングによるものであり、表面粗さRaが3.0 μmと大きく、また、ピットも不均一に存在し、その形状は第1図(C)に示すような形状となっている。No. 23はアルカリ性水溶液のpH値が12.8であり、本発明に規定するpHに比較して強いアルカリ性であるために、表面粗さが1.0 μmと小さくなってしまっており、またピットも不均一に存在しており、その形状は第1図(B)に示すような形状である。

また、No. 24, No. 25の従来例において、No. 24は酸性水溶液によるエンチングの

で、しかもなだらかな凹凸を有する粗面を形成することができるため、その後の陽極酸化処理に適した表面性状を得ることができる。

第1表

No	エッティング条件										備考	
	第1段階酸性水溶液エッティング					第2段階アルカリ性水溶液エッティング						
	酸性水溶液		温度	時間		アルカリ性水溶液		温度	時間			
	C₂H₂濃度	pH					pH					
1	HCl	1%	1.2	50℃	1分	NaOH	5%	>13.5	60℃	2分	実施例	
2	"	5%	<1	25℃	1分	"	"	"	"	"	"	
3	"	7%	<1	"	40秒	"	"	"	"	"	"	
4	"	9.9%	<1	"	20秒	"	"	"	"	"	"	
5	FeCl₃	8%	1.4	40℃	30秒	"	"	"	"	"	"	
6	H₂SO₄ 10%+NaCl	0.2%	<1	60℃	1分	"	"	"	"	"	"	
7	"	1%	<1	"	"	"	"	"	"	"	"	
8	"	5%	<1	"	30秒	"	"	"	"	"	"	
9	HNO₃ 10%+NaCl	1%	<1	25℃	1分	"	"	"	"	"	"	
10	"	3%	<1	"	"	"	"	"	"	"	"	
11	CH₃COOH 10%+NaCl	5%	1.5	"	2分	Na₂CO₃ 10%	13.2	"	5分	"	"	
12	HCl	5%	<1	25℃	1分	NaOH	2%	>13.5	"	5分	"	
13	"	"	"	"	"	"	8%	"	"	3分	"	
14	"	"	"	"	"	"	12%	"	40℃	3分	"	
15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
16	HCl	0.05%	1.9	25℃	5分	NaOH	5%	>13.5	60℃	2分	比較例	
17	HCl	1.5%	<1	25℃	20秒	"	"	"	"	"	"	
18	H₂SO₄ 10%	0	<1	40℃	2分	"	"	"	"	"	"	
19	HNO₃ 30%	0	<1	25℃	2分	"	"	"	"	"	"	
20	NaCl	5%	7.0	60℃	"	"	"	"	"	"	"	
21	CH₃COOH 5%	0	2.3	25℃	"	"	"	"	"	"	"	
22	NaCl (溶解)	5%	7.0	40℃	1分	Na₂CO₃ 1%	12.8	"	"	"	"	
23	HCl	"	<1	25℃	1分	NaOH	5%	>13.5	60℃	2分	従来例	
24	HCl	"	<1	"	"	.....	.....	.....	.....	.....	"	
25	.....	.....	.....	.....	2分	NaOH	5%	>13.5	60℃	2分	"	
26	NaCl (溶解)	5%	7.0	60℃	2分	.....	.....	.....	.....	.....	"	

第2表

No	合金のエッティング特性								備考	
	1100合金のO材			5052合金のH31材			3004合金			
	粗さ (Ra), (μm)	均一性	形状	粗さ (Ra), (μm)	均一性	形状	粗さ (Ra), (μm)	均一性		
1	1.1	○	A	1.0	○	A	1.5	○	実施例	
2	1.1	○	A	1.3	○○	A	1.5	○	"	
3	1.1	○	A	1.3	○○	A	1.5	○	"	
4	1.3	○	A	2.0	○○	A	2.0	○	"	
5	1.3	○	A	1.8	○○	A	2.0	○	"	
6	1.0	○	A	1.0	○○	A	2.0	○	"	
7	1.3	○	A	1.3	○○	A	2.0	○	"	
8	1.4	○	A	1.4	○○	A	2.0	○	"	
9	1.5	○	A	1.5	○○	A	2.0	○	"	
10	1.2	○	A	1.7	○○○	A	1.7	○	"	
11	0.9	○	A	0.9	○○○	A	1.7	○	"	
12	1.7	○	A	1.7	○○○	A	1.7	○	"	
13	1.7	○	A	1.7	○○○	A	1.7	○	"	
14	1.7	○	A	1.7	○○○	A	1.7	○	"	
15	1.7	○	A	1.7	○○○	A	1.7	○	"	
16	0.2	○	C	0.2	○x	A	1.2	△○	比較例	
17	2.8	○	C	0.2	○○	A	0.4	△○	"	
18	0.2	○	C	0.2	○○	A	2.5	△○	"	
19	0.2	○	C	0.2	○○	A	0.4	△○	"	
20	0.2	○	C	0.2	○○	A	2.5	△○	"	
21	0.2	○	C	0.2	○○	A	0.4	△○	"	
22	3.0	○	C	0.2	○○	A	0.4	△○	"	
23	1.0	○	C	0.2	○○	A	0.4	△○	"	
24	0.7	x	C	1.0	△○	B	1.2	△○	従来例	
25	0.2	○	C	0.2	○○	A	0.4	△○	"	
26	2.0	x	C	2.5	x	C	2.5	△○	"	

## 4. 図面の簡単な説明

第1図(A)、(B)、(C)は本発明により表面処理を施したアルミニウムあるいはアルミニウム合金の断面形状を示す模式図である。

1—アルミニウムあるいはアルミニウム合金。

第一圖

